

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



РСТ



(43) Дата международной публикации:  
15 февраля 2001 (15.02.2001)

(10) Номер международной публикации:  
WO 01/11116 A1

(51) Международная классификация изобретения<sup>7</sup>:  
C30B 23/00, 29/38

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU00/00331

(22) Дата международной подачи:  
2 августа 2000 (02.08.2000)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(30) Данные о приоритете:  
99117433 4 августа 1999 (04.08.1999) RU

(71) Заявители и

(72) Изобретатели: ВОДАКОВ Юрий Александрович [RU/RU]; 194017 Санкт-Петербург, ул. Рашетова, д. 13, корп. 1, кв. 15 (RU) [VODAKOV, Jury Alexandrovich, St.Petersburg (RU)]. КАРПОВ Сергей Юрьевич [RU/RU]; 194292 Санкт-Петербург, пр. Культуры, д. 24, корп. 1, кв. 44 (RU) [KARPOV, Sergei Jurievich, St.Petersburg (RU)]. МАКАРОВ Юрий Николаевич [RU/RU]; 197198 Санкт-Петербург, Большой пр., П.С 19, кв. 29 (RU) [MAKAROV, Jury Nikolaevich, St.Petersburg (RU)]. МОХОВ Евгений Николаевич [RU/RU]; 195279 Санкт-Петербург, Ириновский пр., д. 21, корп. 1, кв. 225 (RU) [MOKHOV, Evgeny Nikolaevich, St.Petersburg (RU)]. РАММ Марк Григорьевич [RU/RU];

192284 Санкт-Петербург, Загребский бр., д. 5, корп. 3, кв. 201 (RU) [RAMM, Mark Grigorievich, St.Petersburg (RU)]. РОЕНКОВ Александр Дмитриевич [RU/RU]; 195220 Санкт-Петербург, Гражданский пр., д. 9, кв. 11 (RU) [ROENKOV, Alexandr Dmitrievich, St.Petersburg (RU)]. СЕГАЛЬ Александр Соломонович [RU/RU]; 195299 Санкт-Петербург, ул. Руставели, д. 58, корп. 1, кв. 532 (RU) [SEGAL, Alexandr Solomovich, St.Petersburg (RU)].

(74) Агент: КРАТ Андрей Владимирович; 196600 Санкт-Петербург, Пушкин-1, а/я 61 (RU) [KRAT, Andrei Vladimirovich, St.Petersburg (RU)].

(81) Указанные государства (национально): CA, CN, JP, KR, US.

(84) Указанные государства (регионально): европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Опубликована

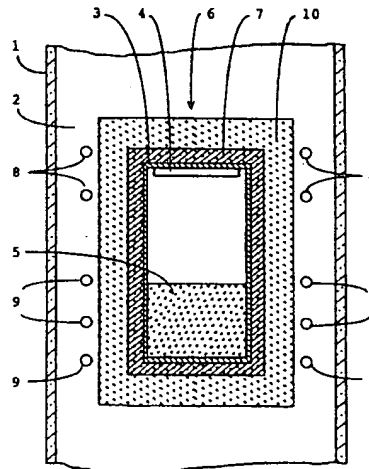
С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и других сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюллетеня РСТ.

(54) Title: EPITAXIAL GROWING METHOD FOR GROWING ALUMINUM NITRIDE AND GROWING CHAMBER THEREFOR

(54) Название изобретения: СПОСОБ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ И РОСТОВАЯ КАМЕРА ДЛЯ НЕГО

(57) Abstract: The invention relates to an epitaxial growing method for growing monocrystalline aluminum nitride from a mixture of nitrogen and aluminum vapors, said method comprising the following steps: a substrate (4) and a source of aluminum (5) are placed opposite to each other inside a growing chamber (3); said substrate is heated to a temperature ensuring the growth of monocrystalline aluminum nitride, whereby said temperature is maintained. Inside the growing chamber (3), the pressure of the mixture of nitrogen and aluminum vapors is maintained, whereby said pressure exceeds, by no more than 400 millibars, a lower threshold equal to the pressure generated within a closed space by a stoichiometric mixture of nitrogen and aluminum vapors formed by evaporation of the source material (5). The invention also relates to a growing chamber (3), whereby the material in contact with the source and the aluminum vapors of the surface inside said chamber is a solid solution of tantalum carbide in carbide.



[Продолжение на след. странице]

WO 01/11116 A1

WO 01/11116 A1



---

(57) Реферат:

Способ эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия включает размещение в ростовой камере (3) друг напротив друга подложки (4) и источника (5) алюминия, нагрев и поддержание рабочих температур источника (5) и подложки (4), обеспечивающих рост монокристалла нитрида алюминия на подложке (4). При этом давление смеси азота и паров алюминия в ростовой камере (3) поддерживают в интервале 400 миллибар от нижнего значения, равного давлению, создаваемому в замкнутом объеме стехиометрической смеси азота и паров алюминия, образуемых испарением материала источника (5).

Предложена ростовая камера (3), в которой материал контактирующей с источником и парами алюминия поверхности представляет собой твердый раствор карбида тантала в тантале.

Способ эпитаксиального выращивания нитрида алюминия и ростовая камера для него.

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Настоящее изобретение относится к сфере производства монокристаллических полупроводниковых материалов для электронной промышленности, и в частности, к эпитаксиальному выращиванию из паровой фазы нитрида алюминия, являющегося перспективным материалом для изготовления  
10 устройств на основе поверхностных акустических волн, а также изолирующих подложек для полупроводниковых приборов, способных работать при высоких температурах.

#### ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

15 Известны способы выращивания монокристаллического нитрида алюминия, основанные на осаждении из паровой фазы нитрида алюминия, образующегося на подложке в результате химической реакции металлорганического соединения алюминия с аммиаком. Достоинством этой группы способов является  
20 относительно низкая температура, около 1000°C, при которой происходит рост монокристалла, но достигаемая скорость роста слишком мала для промышленного выращивания объемных кристаллов.

К другой группе способов, используемых для выращивания  
25 монокристаллов бинарных соединений, в частности карбида кремния, но еще не получивших должного развития применительно к выращиванию монокристаллического нитрида алюминия, относятся сублимационные способы основанные на рекомбинации на подложке азота и паров алюминия, полученных  
30 испарением материала источника, в качестве которого используют поликристаллический нитрид алюминия. Известной особенностью нитрида алюминия является то, что его температура плавления, известная только теоретически, значительно выше температуры, при которой происходит его раз-  
35 ложение на составляющие элементы. Поэтому перенос мате-

риала источника на подложку происходит с образованием азота и паров алюминия, которые затем рекомбинируют на подложке. Необходимым условием роста монокристалла является создание разности температур между подложкой и более горячим источником. Для нагрева источника используется индукционный СВЧ нагреватель тигля источника, стенки которого в этом случае выполняются из электропроводного материала, либо обычный резистивный электрический нагреватель.

Основными препятствиями в выращивании объемных монокристаллов нитрида алюминия больших размеров сублимационным методом является незначительная скорость роста, даже при температурах около 2000°C, и высокая агрессивность паров алюминия при этих температурах по отношению к материалу тигля. Известно использование таких материалов как вольфрам, графит и графит, покрытый пленкой карбида кремния.

Наиболее близким к предложенному изобретению является сублимационный способ, описанный в статье С. М. Balkas et al. "Growth of bulk AlN and GaN Single Crystals by Sublimation", Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 449, 1997. (С.М. Балкас и др. "Сублимационное выращивание объемных монокристаллов AlN и GaN", опубликованная в трудах симпозиума Общества исследования материалов, том 449, 1997, США). В этой работе приводится описание экспериментов по выращиванию монокристаллов нитрида алюминия в графитовой камере с резистивным нагревателем. Подложка устанавливалась в камере аксиально с поверхностью источника на различных расстояниях от нее в пределах от 1 до 40 мм. В ходе экспериментов была установлена непригодность чистого графита в качестве материала для тигля, который разрушался в результате реакции графита с парами алюминия приводившей к образованию карбида алюминия ( $Al_4C_3$ ). Выращивание проводилось с использованием графитовых тиглей с покрытием из карбида

кремния (SiC), которые обеспечивали возможность однократного проведения процесса продолжительностью 10-15 часов при температурах близких к 2000°C. За это время происходило разрушение SiC покрытия вследствие диффузии алюминия  
5 сквозь покрытие и его реакции с графитом. Для получения стабильной скорости испарения в качестве материала источника использовался прессованный порошок поликристаллического нитрида алюминия, а в качестве затравочного кристалла подложки использовался карбид кремния. Выращивание  
10 осуществлялось при температурах в диапазоне 1950 - 2250°C и продувке камеры азотом при фиксированном давлении 500 торр (приблизительно 670 миллибар).

Такое давление вводимого извне азота создает значительный избыток азота в составе паровой фазы по сравнению  
15 с составом, получающимся при испарении нитрида алюминия источника. Расчет показывает, что давление паров нитрида алюминия, образующихся в условиях эксперимента при температуре 2250°C, достигает только величины 200 миллибар.

В указанной выше работе утверждается, что нитрид алюминия обладает особенностью, заключающейся в "очень высоком равновесном давлении паров азота при умеренных температурах".

Когда речь идет о "высоком" равновесном давлении пара одного из элементов бинарного соединения, испаряющегося с  
25 разложением на элементы, специалисту в данной области техники понятно, что имеется в виду сравнение равновесных парциальных давлений паров элементов этого соединения в замкнутой системе, находящейся в тепловом равновесии. Цитированное выше утверждение, относящееся к нитриду алюминия, означает, что концентрация атомов азота в парах нитрида алюминия значительно превышает концентрацию атомов  
30 алюминия. Последнее может иметь место только в случае, если в замкнутой системе равновесное давление паров устанавливается таким образом, что атомы алюминия из паровой  
35 фазы, минуя рекомбинацию с азотом, переходят в жидкую фа-

зу алюминия. Очевидно, создание высокого фонового давления азота в этих экспериментах продиктовано стремлением избежать опасности образования жидкой фазы (капель) алюминия в процессе выращивания на ростовой поверхности монокристалла и стенках камеры и этим избежать потерь алюминия, а также возможного при этом образования дефектов кристаллической структуры.

Однако, при значительном избытке азота в смеси азота и паров алюминия действует медленный диффузионный механизм переноса материала источника к подложке, причем именно скорость переноса ограничивает скорость роста монокристалла.

В описанном эксперименте выращиванию при температуре 2250°C препятствовало быстрое испарение карбида кремния покрытия тигля. Выращивание продолжительностью 15 часов со скоростью 30-50 мкм/час осуществлялось в температурном диапазоне 1950-2050°C. Оценка скорости роста 0.5 мм/час в течение непродолжительного времени выращивания была получена при температуре источника 2150°C, расстоянии между подложкой и источником 4 мм и поддержании температуры подложки на величину не менее 70°C ниже температуры источника.

Обеспечение значительной разности температур подложки и источника представляет собой техническую проблему в случае малого расстояния между ними, которая может быть решена с помощью сложных конструктивных ухищрений и только ценой непроизводительных затрат энергии, так как приходится принимать меры принудительного охлаждения подложки, нагреваемой тепловым излучением от источника. Кроме того следует отметить, что повышение рабочей температуры источника и связанной с ней температуры подложки хотя и обеспечивает увеличение скорости роста монокристалла нитрида алюминия, но, помимо повышенного расхода энергии, приводит также к резкому сокращению срока службы тех час-

тей оборудования, которые работают при этих высоких температурах.

#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5           Задачей настоящего изобретения является создание способа и устройства для выращивания монокристаллического нитрида алюминия, который позволил бы достичь высокой скорости роста монокристалла при невысоких требованиях к таким параметрам процесса, как рабочая температура источника, расстояние и разность температур между подложкой и  
10           источником, и при этом позволил выполнять многократное выращивание объемных монокристаллов без замены частей используемого оборудования, что, в конечном счете, обеспечило бы промышленную применимость способа.

15           Эта задача решается тем, что в способе эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, включающем размещение в ростовой камере друг напротив друга подложки и источника алюминия, нагрев и поддержание температур источника и  
20           подложки, обеспечивающих, соответственно, образование паров алюминия в составе смеси и рост монокристалла нитрида алюминия на подложке, согласно изобретению, давление смеси азота и паров алюминия в ростовой камере поддерживают в интервале 400 миллибар от нижнего значения равного давлению, создаваемому в замкнутом объеме смесью образующихся при температуре источника паров алюминия с азотом,  
25           имеющей одинаковые концентрации атомов азота и алюминия.

          Согласно настоящему изобретению, выращивание монокристалла нитрида алюминия осуществляют без использования в  
30           процессе роста высокого фоновое давления азота, создающего значительный избыток концентрации атомов азота по сравнению с атомами алюминия в составе смеси.

          В условиях значительного избытка азота в составе смеси скорость роста монокристалла ограничена скоростью диффузионного переноса атомов алюминия от источника к под-  
35

ложке. Снижение избытка азота в составе смеси до величин, когда ее количественный состав приближается к стехиометрическому соотношению концентраций атомов азота и алюминия, соответствующему для нитрида алюминия одинаковым их концентрациям, приводит к многократному увеличению скорости роста монокристалла нитрида алюминия.

Увеличение скорости роста происходит в результате качественного изменения механизма переноса атомов алюминия. При приближении к стехиометрическому соотношению концентраций атомов азота и алюминия над процессом диффузионного переноса начинает преобладать конвективный перенос, выражающийся в направленном движении атомов, составляющих пары источника к более холодной подложке. В случае смеси азота и паров алюминия, как установлено авторами, явление конвективного переноса проявляется очень сильно и сопровождается значительным увеличением скорости переноса материала источника к подложке. Это приводит к увеличению скорости роста монокристалла, которая в первую очередь ограничена скоростью переноса.

При рабочих температурах выращивания азот присутствует в паровой фазе в виде молекул  $N_2$ , и соотношение парциальных давлений азота и паров алюминия в их стехиометрической смеси равно 1:2. Вследствие этого, нижнее значение заданного интервала давлений в полтора раза превосходит парциальное давление паров алюминия, образуемых испарением материала источника в замкнутом объеме.

Целесообразно, поддерживать давление смеси азота и паров алюминия в камере близким к нижнему значению заданного интервала, соответствующему стехиометрическому соотношению концентраций атомов азота и алюминия в смеси, при котором скорость роста монокристалла нитрида алюминия достигает максимума.

Одним из возможных путей реализации изобретения является такой, когда в качестве материала источника алюминия используют нитрид алюминия, ростовую камеру до начала на-



грева вакуумируют и герметизируют, и проводят выращивание монокристалла нитрида алюминия при нижнем значении заданного интервала давлений смеси азота и паров алюминия, создаваемой в ростовой камере испарением материала источника.

Авторами установлено, что процесс испарения и последующей рекомбинации паров нитрида алюминия источника в герметичной ростовой камере происходит без образования жидкой фазы алюминия. В герметичной ростовой камере при испарении нитрида алюминия источника создается стехиометрическая смесь азота и паров алюминия, то есть рост монокристалла происходит при давлении смеси равном нижнему значению заданного интервала давлений, при котором действует механизм конвективного переноса, обеспечивающий максимальную скорость роста.

Другой вариант реализации состоит в том, что в качестве материала источника алюминия используют нитрид алюминия, ростовую камеру, сообщающуюся с внешним пространством, помещают в атмосферу азота, давление которого поддерживают в пределах заданного интервала давлений внутри ростовой камеры.

В случае использования нитрида алюминия в качестве материала источника в негерметичной ростовой камере, поддержание заданного количественного состава смеси внутри ростовой камеры, путем создания заданного фонового давления азота снаружи, позволяет приблизить скорость роста монокристалла к достигаемой с помощью герметичной ростовой камеры. При этом используется более дешевый и технологичный в отношении повторных выращиваний вариант без герметизации ростовой камеры.

Еще один вариант реализации состоит в том, что в качестве материала источника алюминия используют металлический алюминий, ростовую камеру, сообщающуюся с внешним пространством, помещают в атмосферу азота, давление которого поддерживают в пределах заданного интервала давлений

внутри ростовой камеры. В этом случае азот поступает в состав смеси извне ростовой камеры.

Источник, содержащий металлический алюминий, обеспечивает в температурном диапазоне ниже  $2400^{\circ}\text{C}$  большую скорость роста монокристалла, чем источник, материалом которого служит нитрид алюминия.

Поставленная задача решается также тем, что в ростовой камере для эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, выполненной с возможностью размещения внутри нее источника алюминия и подложки, нагрева и поддержания температур источника и подложки, обеспечивающих рост монокристалла нитрида алюминия на подложке, согласно изобретению, материал контактирующей с источником и парами алюминия поверхности ростовой камеры представляет собой твердый раствор карбида тантала в тантале.

Авторами обнаружено, что тантал (Ta), легированный углеродом представляет собой материал реакционно стойкий по отношению к расплаву алюминия и его парам при температурах по меньшей мере до  $2500^{\circ}\text{C}$ . Применение такого материала внутренней поверхности ростовой камеры обеспечивает возможность многократного использования ростовой камеры даже в случае, когда в качестве источника алюминия используется металлический алюминий.

25

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 схематически изображает устройство для выращивания монокристалла нитрида алюминия;

Фиг.2 изображает температурные зависимости давления стехиометрической смеси азота и паров алюминия в замкнутом объеме для двух различных материалов источника алюминия;

Фиг.3 изображает семейство кривых зависимости скорости роста монокристалла нитрида алюминия от величины давления смеси азота и паров алюминия для трех различных

температур при использовании нитрида алюминия в качестве материала источника алюминия.

#### ВАРИАНТЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

5       Выращивание монокристалла нитрида алюминия проводят с помощью устройства, изображенного на Фиг.1. Устройство имеет корпус 1, выполненный, например, из кварца, в полости 2 которого установлена ростовая камера 3 в форме цилиндра, замкнутого двумя торцевыми стенками. На одной  
10 из торцевых стенок ростовой камеры 3, которая может быть выполнена в виде съемной крышки, устанавливают подложку 4. В качестве материала подложки 4 используют монокристаллический нитрид алюминия или карбид кремния, имеющий близкую с нитридом алюминия кристаллическую структуру.  
15 Напротив подложки 4 в ростовой камере 3 размещают источник 5 алюминия. Индукционный нагреватель 6 содержит цилиндрической формы приемник 7 индукционных токов, выполненный из электропроводного графита, и питаемые отдельно секции 8 и 9 СВЧ катушек. Приемник 7 окружен теплоизоля-  
20 тором 10, материалом для которого может служить, например, пористый графит. Такая конструкция ростовой камеры обеспечивает возможность нагрева источника 5 алюминия до температуры не менее 2500°C с помощью секции 9 нагревателя. Нагрев подложки 4 отдельной секцией 8 позволяет соз-  
25 давать заданную положительную разность температур между источником 5 и подложкой 4.

Конструкция ростовой камеры зависит от размеров монокристаллов, до которых их предполагается выращивать. Для выращивания монокристаллов большой толщины, до нескольких  
30 десятков миллиметров, индукционный нагреватель может быть выполнен перемещаемым вдоль ростовой камеры с тем, чтобы создаваемое им поле температур можно было смещать по мере изменения положения ростовой поверхности монокристалла, сохраняя этим постоянные условия для роста. Индукционный  
35 нагреватель может не содержать отдельных секций 8 и 9,

если конструкция ростовой камеры позволяет обеспечить требуемую разность температур между источником 5 и подложкой 4. Вместо индукционного может быть использован резистивный нагреватель, рабочий элемент которого охватывает область размещения источника алюминия.

Для увеличения скорости роста монокристалла величину разности температур источника 5 и подложки 4 желательно поддерживать равной нескольким десяткам градусов, при этом расстояние между источником 5 и подложкой 4 с этой же целью следует устанавливать возможно меньше. Эти два требования противоречат друг другу, так как при малом расстоянии между источником и подложкой затруднительно обеспечить значительную разность температур между ними вследствие радиационного нагрева подложки 4 от источника 5. Это противоречие может быть преодолено, если принять специальные меры по охлаждению подложки, но это приводит к непроизводительным потерям энергии. Без принятия таких мер, в порядке компромисса, целесообразно выбирать расстояние между источником и подложкой в пределах 3-10 мм при разности температур в пределах 10 - 30°C, соответственно.

Стенки ростовой камеры 3 выполнены из тантала, внутренняя поверхность стенок легирована углеродом. Легирование углеродом проводится следующим образом. Ростовую камеру 3 заполняют порошком графита и медленно нагревают до 2200-2500°C. Температуру повышают с постоянной скоростью в течение 1 - 3 часов и затем выдерживают ростовую камеру 3 при максимальной температуре еще в течение 1 - 3 часов. В результате такой обработки материал внутренней поверхности стенок ростовой камеры 3 представляет собой переменный по глубине от поверхности твердый раствор карбида тантала в тантале. Полученный тугоплавкий материал, как установлено авторами, не вступает в реакцию с алюминием при температурах по меньшей мере до 2500°C, что обеспечивает возможность многократного проведения циклов выращи-

вания монокристаллов нитрида алюминия в такой ростовой камере без замены или ремонта ее частей. При этом важно, что внутренние стенки ростовой камеры 3, обработанные описанным способом, практически не адсорбируют алюминий и позволяют использовать в качестве материала источника алюминия металлический алюминий.

В варианте выращивания монокристалла из паров нитрида алюминия источника в герметизированной ростовой камере процесс осуществляют следующим образом. До начала нагрева, полость 2, для удаления из нее атмосферных газов, продувают чистым азотом при открытой ростовой камере 3. Азот из полости 2 откачивают, и ростовую камеру 3 герметизируют, например, методом вакуумной сварки. Возможно также производить откачку и герметизацию ростовой камеры 3 до ее установки в полости 2. Откачку ростовой камеры 3 производят до величины остаточного давления азота, малой по сравнению с заданной величиной интервала отклонений от давления стехиометрической смеси. Практически, достаточной является величина остаточного давления азота в несколько единиц миллибар.

Затем, с помощью нагревателя 6 источник 5, выполненный в виде брикета спрессованного из порошка поликристаллического нитрида алюминия, и подложку 4 нагревают до рабочих температур, при которых происходит дальнейший процесс выращивания. Рабочие температуры, при которых целесообразно проводить выращивание нитрида алюминия лежат в интервале 2000-2500°C.

В процессе нагрева источника 5 начальное давление в ростовой камере 3, создаваемое оставшимся после откачки азотом, возрастает по мере испарения материала источника 5. Испарение нитрида алюминия источника 5 происходит стехиометрически, то есть, при тепловом разложении молекулы  $AlN$  оба элемента переходят в паровую фазу. Образование жидкой фазы алюминия не происходит. При этом, если пренебречь небольшим начальным содержанием азота, concentra-

ции атомов азота и алюминия в ростовой камере 3 - одинаковы, то есть в единице объема присутствуют равные количества атомов азота и атомов алюминия.

Таким образом, выращивание монокристалла нитрида алюминия в герметизированной ростовой камере 3 происходит при нижнем значении определяемого формулой изобретения интервала давлений смеси азота и паров алюминия, соответствующем стехиометрическому соотношению концентраций атомов азота и алюминия в смеси.

В случае стехиометрического состава смеси азота и паров алюминия происходит конвективный перенос материала источника 5 на подложку 4, представляющий собой направленное движение атомов алюминия и молекул азота от источника 5 к подложке 4, и поэтому значительно более быстрый чем диффузионный перенос.

При диффузионном переносе скорость роста монокристалла ограничивается скоростью переноса материала источника 5 к подложке 4, обратно пропорциональной расстоянию между ними, которое для увеличения скорости роста требуется делать малым. При чисто конвективном переносе, возникающем в условиях точного стехиометрического соотношения концентраций атомов азота и алюминия, скорость роста тем выше, чем выше давление стехиометрической смеси, которое определяется скоростью испарения материала источника 5. Скорость испарения практически не зависит от расстояния между источником 5 и подложкой 4. Вследствие этого, изменение расстояния между источником 5 и подложкой по крайней мере в пределах, не превышающих поперечные размеры подложки 4, не сказывается на скорости роста. Это, в свою очередь, позволяет работать с большими значениями разности температур источника 5 и подложки 4, увеличение которой приводит к увеличению скорости испарения материала источника 5 и, соответственно, к дополнительному увеличению скорости роста монокристалла.

В герметизированной ростовой камере 3 собственные пары нитрида алюминия источника 5 образуют смесь со стехиометрическим соотношением концентраций атомов азота и алюминия. При этом обеспечивается максимальная скорость роста монокристалла, по сравнению с достигаемой при тех же условиях в присутствии избыточного содержания в смеси азота.

Полученная численными методами зависимость давления паров нитрида алюминия в герметизированной ростовой камере 3 от температуры источника 5 представлена на фиг. 2 кривой А. Например, в соответствии с кривой А, температуре 2200°C соответствует расчетное давление паров, приблизительно равное 100 миллибар.

Лучше приспособленным для проведения последовательных циклов выращивания монокристаллов нитрида алюминия является вариант выращивания без герметизации ростовой камеры 3, в этом случае может быть обеспечено быстрое извлечение выращенного монокристалла.

В случае использования поликристаллического нитрида алюминия как материала источника 5 алюминия, выращивание монокристалла осуществляют следующим образом.

До начала нагрева источник 5, подложку 4 и ростовую камеру 3 подготавливают так же как в предыдущем варианте.

При выращивании монокристалла без герметизации ростовой камеры 3, требуется предотвратить утечку из нее паров источника 5. С этой целью в полости 2, сообщающейся с ростовой камерой 3, через зазоры соединений ее частей, или специально выполненные каналы (не показаны), создают уравнивающее давление азота не ниже такого, которое создавали бы собственные пары нитрида алюминия источника 5 в замкнутом объеме. Давление азота контролируют, измеряя его в холодной части полости 2, вдали от ростовой камеры 3. Для измерения применяемых в настоящем методе давлений, заключенных в диапазоне 1 - 2000 миллибар, известен широкий спектр приборов различного принципа действия:

на основе термопары, мембранные и другие. Например, может быть использован мембранный мано-вакуумметр MEMBRANOVAC DM-12, выпускаемый в продажу фирмой LEYBOLD INFICON Inc.

Выбор величины давления азота в полости 2 является 5 ключевым для достижения высокой скорости роста монокристалла нитрида алюминия при умеренных значениях рабочей температуры источника 5 и разности температур источника 5 и подложки 4. Для получения максимальной скорости роста давление азота в полости 2 в установившемся рабочем тем- 10 пературном режиме должно быть равно давлению, создаваемому парами нитрида алюминия в замкнутом объеме, например, герметизированной ростовой камере 3, имеющими стехиометрическое соотношение концентраций атомов азота и алюминия.

15 Давление в полости 2, соответствующее максимальной скорости роста монокристалла при заданной рабочей температуре источника 5, может быть определено по изображенной на Фиг. 2 кривой А зависимости давления в миллибарах от температуры в градусах Цельсия. Кривая А показывает рас- 20 четную величину давления, создаваемого в замкнутом объеме стехиометрической смесью паров алюминия, образованных испарением материала источника 5, и азота, для случая, когда материалом источника 5 является нитрид алюминия.

До начала нагрева устанавливают минимальное, напри- 25 мер, несколько миллибар, начальное давление азота в полости 2 и, соответственно, в сообщающейся с ней ростовой камере 3. В процессе нагрева источника 5 давление азота в полости 2 повышают соответственно расчетному росту давления паров источника 5, определяя текущее приращение да- 30 вления по кривой А, Фиг.2. Таким образом, в каждый момент в процессе нагрева, давление в полости 2 превышает расчетное давление паров нитрида алюминия в ростовой камере 3 на величину начального давления, устанавливаемого в полости 2. Описанная процедура выхода на рабочий режим вы- 35 ращивания является наилучшей в том смысле, что позволяет



избежать на этом этапе потерь паров алюминия и предотвра-  
тить их возможный контакт с незащищенными элементами кон-  
струкции устройства при выходе паров алюминия за пределы  
внутренней полости ростовой камеры 3. Последнее имело бы  
5 место в случае, если соответствующее рабочему режиму дав-  
ление азота создавалось в полости 2 до начала нагрева. В  
этом случае до начала нагрева азот поступает в ростовую  
камеру 3 из полости 2, а в процессе нагрева, вследствие  
образования паров нитрида алюминия, давление в ростовой  
10 камере 3 становится выше внешнего и часть смеси азота и  
паров алюминия вытесняется из нее в полость 2, при этом  
внутри ростовой камеры 3 будет сохраняться избыточное со-  
держание азота, тормозящее рост монокристалла.

На Фиг. 3 изображено семейство кривых, соответствую-  
15 щих трем различным температурам, зависимости скорости  
роста монокристалла нитрида алюминия (в миллиметрах в  
час) от величины давления азота (в миллибарах) в полости  
2, равного полному давлению смеси азота и паров алюминия  
в ростовой камере 3. Графики соответствуют разности тем-  
20 ператур между источником 5, материалом которого служит  
нитрид алюминия, и подложкой 4 равной  $70^{\circ}\text{C}$ , и расстоянию  
между источником 5 и подложкой 4 равным 4 мм. Эти графики  
позволяют определить диапазон отклонений от стехиометри-  
ческого соотношения концентраций атомов азота и алюминия  
25 в смеси, не приводящих к существенному снижению скорости  
роста монокристалла, в частности, выбрать величину на-  
чального давления азота в полости 2.

При первом выращивании в конкретном экземпляре росто-  
вой камеры 3 скорость подъема давления азота в полости 2  
30 при нагреве источника 5 может быть увеличена по отношению  
к определяемой по кривой А, Фиг. 2, что приведет к выходу  
на режим выращивания при большем избытке азота в составе  
смеси в ростовой камере и соответствующему снижению ско-  
рости роста. Скорость увеличения давления и, соответст-  
35 венно, конечная величина давления азота в полости 2 в со-

ответствии с результатами пробных выращиваний может быть в дальнейшем подвергнута корректировке, исправляющей погрешности расчетов и измерения температур.

В случае использования металлического алюминия в качестве материала источника 5 алюминия выращивание монокристалла нитрида алюминия осуществляют в ростовой камере 3, сообщаемой с полостью 2, аналогично предыдущему варианту. Особенностью данного варианта является отсутствие азота в материале источника. Образование смеси азота и паров алюминия в ростовой камере 3 происходит благодаря поступлению в нее азота из полости 2.

Изменение давления азота в полости 2 в процессе нагрева источника 5 производят в соответствии с графиком, изображаемым кривой В, Фиг. 2. Кривая В показывает расчетную величину давления, создаваемого в замкнутом объеме стехиометрической смеси паров алюминия, образованных испарением материала источника 5, и азота для случая, когда материалом источника 5 является металлический алюминий.

Кривая В, соответствующая металлическому алюминию, при умеренных температурах источника 5 демонстрирует более высокое полное давление стехиометрической смеси азота и паров алюминия в ростовой камере 3, чем кривая А, соответствующая нитриду алюминия. Поскольку скорость роста монокристалла нитрида алюминия при увеличении давления стехиометрической смеси азота и паров алюминия возрастает, использование металлического алюминия в качестве материала источника 5 алюминия обеспечивает более высокую скорость роста в предпочтительной для практического применения нижней части диапазона рабочих температур источника 5, ниже  $2400^{\circ}\text{C}$ . Использование металлического алюминия в качестве материала источника 5, позволяет измерять скорость роста монокристалла в процессе выращивания по величине расхода азота, необходимого для поддержания постоянного давления в полости 2. Это предоставляет возмож-

ность подбора оптимальных значений параметров процесса непосредственно в процессе выращивания.

Предложенное изобретение не ограничивается рамками описанных примеров реализации и допускает очевидные специалистам в данной области техники модификации способа, не выходящие за пределы объема изобретения, определяемого его формулой.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, включающий размещение в ростовой камере (3) друг напротив друга подложки (4) и источника (5) алюминия, нагрев и поддержание рабочих температур источника (5) и подложки (4), обеспечивающих, соответственно, образование паров алюминия в составе смеси и рост монокристалла нитрида алюминия на подложке (4), отличающийся тем, что давление смеси азота и паров алюминия в ростовой камере (3) поддерживают в интервале 400 миллибар от нижнего значения, равного давлению, которое создавала бы в замкнутом объеме смесь образующихся паров алюминия с азотом, имеющая одинаковые концентрации атомов азота и алюминия.

Способ эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, включающий размещение в ростовой камере (3) друг напротив друга подложки (4) и источника (5) алюминия, нагрев и поддержание рабочих температур источника (5) и подложки (4), обеспечивающих, соответственно, образование паров алюминия в составе смеси и рост монокристалла нитрида алюминия на подложке (4), отличающийся тем, что давление смеси азота и паров алюминия в ростовой камере (3) поддерживают в интервале 400 миллибар от нижнего значения, равного давлению, создаваемому в замкнутом объеме смесью образующихся при температуре источника (5) паров алюминия с азотом, имеющей одинаковые концентрации атомов азота и алюминия.

2. Способ по п. 1 отличающийся тем, что давление смеси азота и паров алюминия в ростовой камере (3) поддерживают близким к нижнему значению заданного интервала.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала источника (5) алюминия используют нитрид алюминия, ростовую камеру (3) до начала нагрева вакуумируют и герметизируют, и проводят выращивание монокристалла нит-

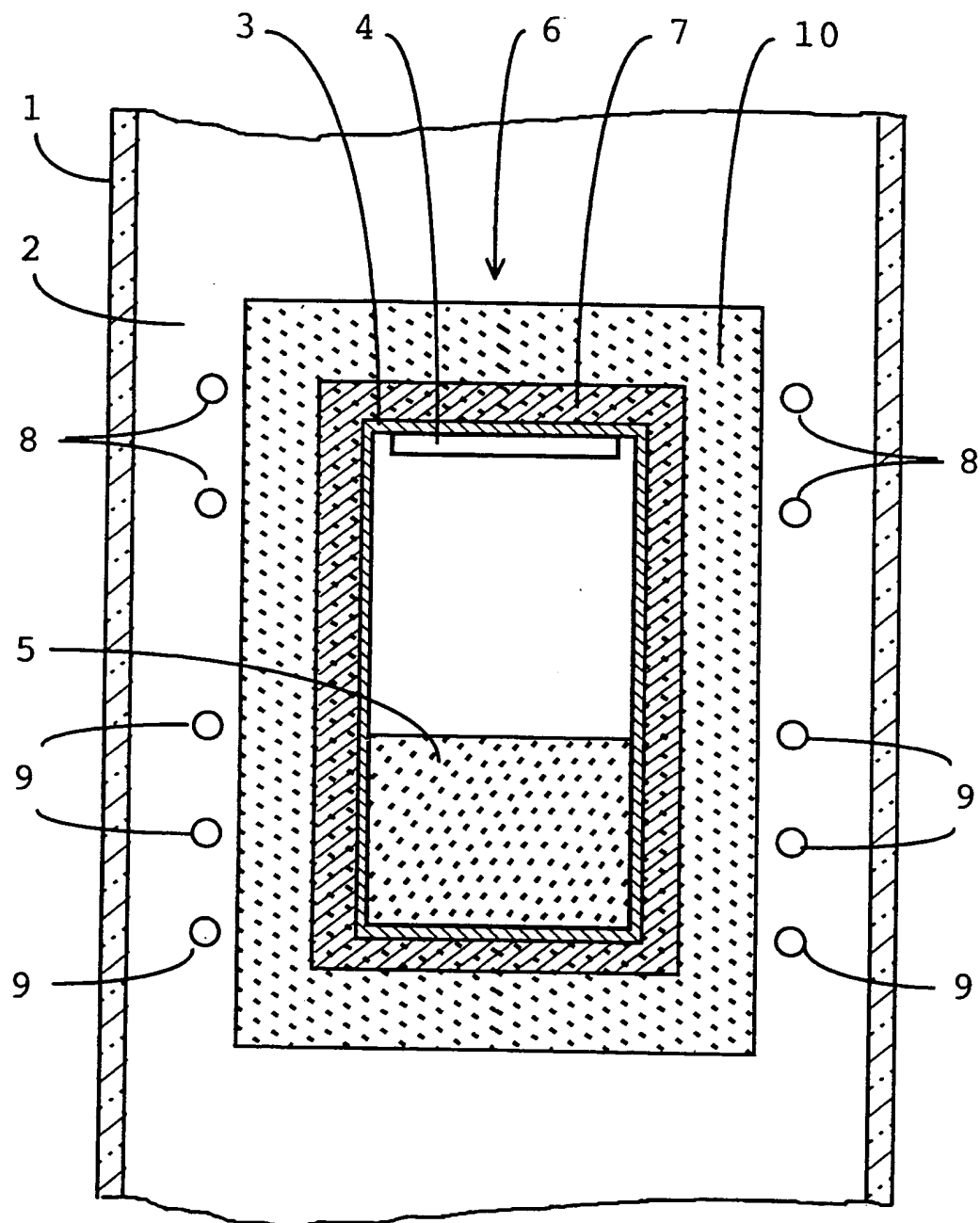
рида алюминия при нижнем значении заданного интервала давлений смеси азота и паров алюминия, создаваемой в ростовой камере (5) испарением материала источника.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала источника (5) алюминия используют нитрид алюминия, ростовую камеру (3), сообщающуюся с внешним пространством, помещают в атмосферу азота, давление которого поддерживают в пределах заданного интервала давлений.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве материала источника (5) алюминия используют металлический алюминий, ростовую камеру (3), сообщающуюся с внешним пространством, помещают в атмосферу азота, давление которого поддерживают в пределах заданного интервала давлений.

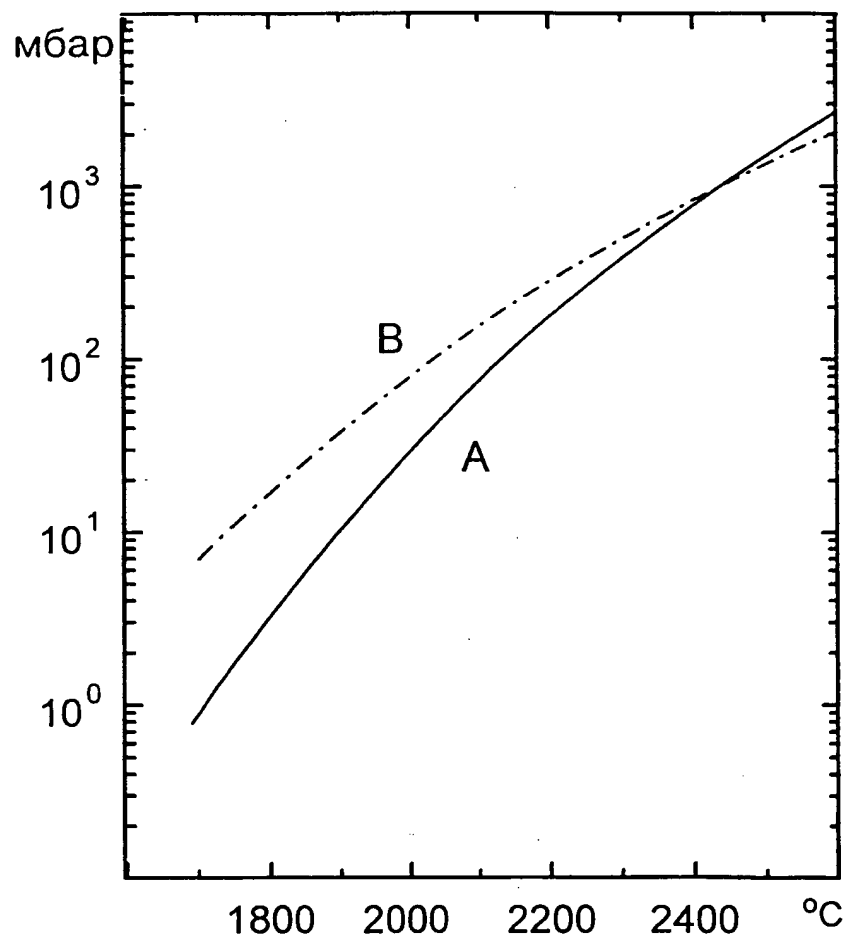
6. Ростовая камера (3) для эпитаксиального выращивания монокристаллического нитрида алюминия из смеси азота и паров алюминия, выполненная с возможностью размещения внутри нее источника (5) алюминия и подложки (4), нагрева и поддержания температур источника (5) и подложки (4), обеспечивающих рост монокристалла нитрида алюминия на подложке (4), отличающаяся тем, что материал контактирующей с источником и парами алюминия поверхности ростовой камеры представляет собой твердый раствор карбида тантала в тантале.

1/3



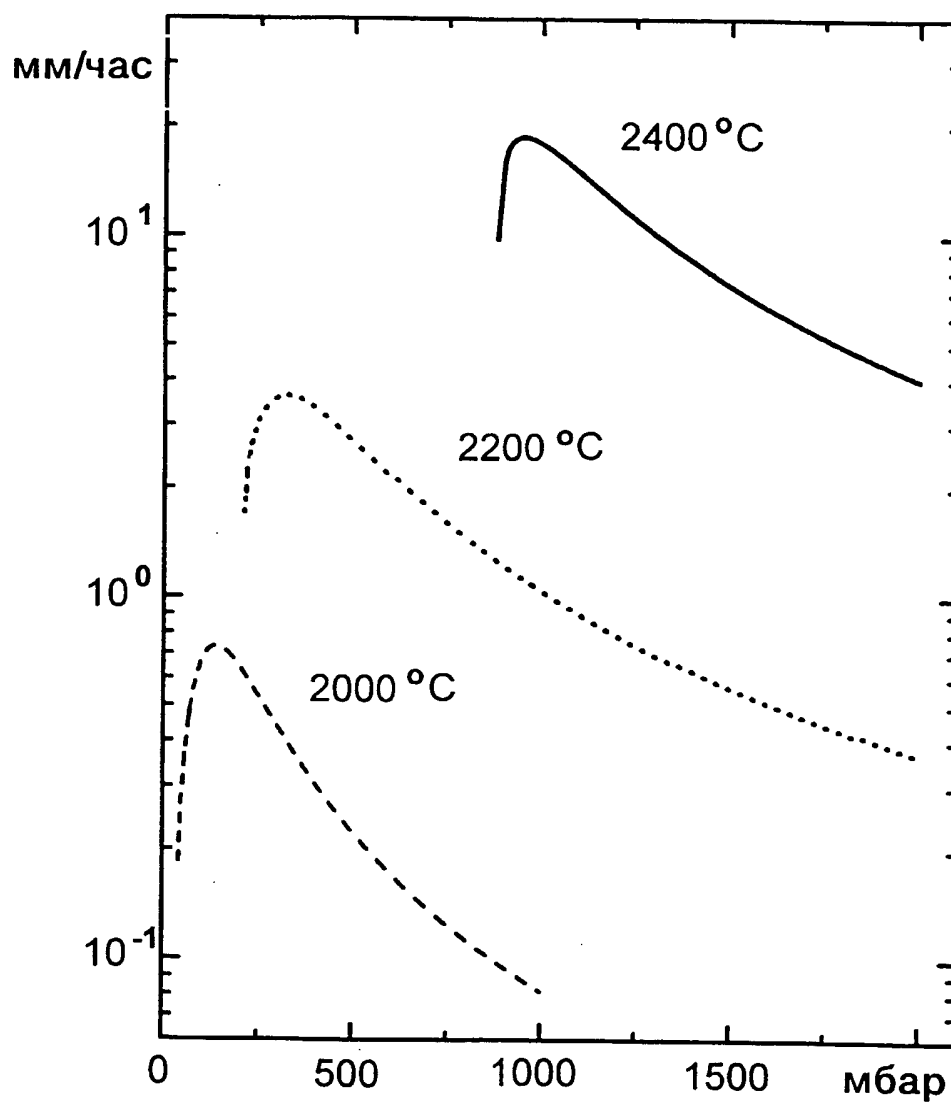
ФИГ. 1

2/3



ФИГ. 2

3/3



ФИГ. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/RU 00/00331

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 : C30B 23/00, 29/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 : C30B 23/00, 23/02, 25/00, 25/02, H01L 21/203, 21/205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BALCAS C.M et al. Growth of bulk AlN and GaN single crystals by sublimation. " Materials Research Society Symposium Proceedings ", Vol.449, 1997, pages 41-46	1-6
A	K-T. VILKE. Metody vyraschivanya kristallov. Izd-vo " NEDRA ", Leningradskoe otdelenie, Leningrad, 1968, pages 303-306	1-6
A	RU 2097452 C1( VODAKOV JURY ALEXANDROVICH et al ) 27 November 1997 ( 27.11.97)	1-6

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☐

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search report  
10 October 2000 ( 10.10.00 )

Date of mailing of the international search report  
16 November 2000 ( 16.11.00 )

Name and mailing address of the ISA/  
RU

Authorized officer

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU 00/00331

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		
С30В 23/00, 29/38		
Согласно международной патентной классификации (МПК-7)		
В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:		
Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7: С30В 23/00, 23/02, 25/00, 25/02, H01L 21/203, 21/205		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):		
С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	BALCAS C.M. et al. Growth of bulk AlN and GaN single crystals by sublimation. "Materials Research Society Symposium Proceedings", Vol. 449, 1997, с.41-46	1-6
A	К.-Т. ВИЛЬКЕ. Методы выращивания кристаллов. Изд-во "НЕДРА", Ленинградское отделение. Ленинград, 1968, с. 303-306	1-6
A	RU 2097452 C1 (ВОДАКОВ ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ и др.) 27.11.1997	1-6
<input type="checkbox"/> следующие документы указаны в продолжении графы С. <input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
<p>* Особые категории ссылок документов:</p> <p>А документ, определяющий общий уровень техники</p> <p>Е более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее</p> <p>О документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.</p> <p>Р документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.</p> <p>"Р" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета</p> <p>Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения</p> <p>Х документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень</p> <p>У документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории</p> <p>&amp; документ, являющийся патентом-аналогом</p> <p>"&amp;" документ, являющийся патентом-аналогом</p>		
Дата действительного завершения международного поиска: 10 октября 2000 (10.10.00)		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 16 ноября 2000 (16.11.2000)
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо:  Е. Писарева  Телефон № (095)240-58-88

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)

IPC 7 English version

B01F

B01F-B01F01756

**SECTION B – PERFORMING OPERATIONS; TRANSPORTING**

**B 01** **PHYSICAL OR CHEMICAL PROCESSES OR APPARATUS IN GENERAL** (furnaces, kilns, ovens, retorts, in general F27)

**B 01 F** **MIXING, e.g. DISSOLVING, EMULSIFYING, DISPERSING** (mixing paints B44D 3/06)

**Note**

In this subclass, the following term or expression is used with the meaning indicated:

- "mixing" covers stirring of a single material. [2]

**Subclass Index**

DISSOLVING	<u>B01F 1/00</u>
MIXING, DISPERSING, EMULSIFYING	
Processes	<u>B01F 3/00</u>
Apparatus	
flow mixers	<u>B01F 5/00</u>
with rotary action	<u>B01F 7/00</u> , <u>B01F 9/00</u>
other mixers	<u>B01F 11/00</u> , <u>B01F 13/00</u>
accessories	<u>B01F 15/00</u>
EMULSIFYING OR DISPERSING AGENTS	<u>B01F 17/00</u>

**1/00** **Dissolving** (separating by dissolving B01D; dissolving to effect cooling F25D 5/00) [2]

**3/00** **Mixing, e.g. dispersing, emulsifying, according to the phases to be mixed**

- 3/02** . gases with gases or vapours
- 3/04** . gases or vapours with liquids (mixing non-alcoholic beverages with gases A23L 2/54)
- 3/06** . gases or vapours with solids
- 3/08** . liquids with liquids; Emulsifying
- 3/10** . . Mixing very viscous liquids
- 3/12** . liquids with solids (displacing one liquid by another in dispersions of solids in liquids B01D 12/00)
- 3/14** . . Mixing very viscous liquids with solids
- 3/18** . solid with solids
- 3/20** . Pretreatment of the materials to be mixed
- 3/22** . Aftertreatment of the mixture

**Mixers**

- 5/00** **Flow mixers (sprayers, atomisers B05B); Mixers for falling materials, e.g. solid particles (B01F 13/04 takes precedence; centrifugal mixers B04)**
- 5/02 . Jet mixers
- 5/04 . Injector mixers
- 5/06 . Mixers in which the components are pressed together through slits, orifices, or screens (turbo-mixers B01F 5/16; colloid-mills B02C; mixing valves F16K 11/00)
- 5/08 . . Homogenising or emulsifying nozzles
- 5/10 . Circulation mixers
- 5/12 . Pump mixers
- 5/14 . . of the gear type
- 5/16 . . Turbo-mixers
- 5/18 . Spray-mixers
- 5/20 . . with nozzles
- 5/22 . . with rotary discs
- 5/24 . Falling particle mixers with repeated action
- 5/26 . Falling particle mixers with moving means, e.g. stirrers for increasing the mixing
  
- 7/00** **Mixers with rotary stirring devices in fixed receptacles; Kneaders (B01F 13/04 takes precedence)**
- 7/02 . with stirrers rotating about a horizontal or inclined axis
- 7/04 . . with paddles or arms
- 7/06 . . with propellers
- 7/08 . . with helices
- 7/10 . . with rotary discs
- 7/12 . . with cylinders
- 7/14 . . with stirrers having planetary motion
- 7/16 . with stirrers rotating about a vertical axis
- 7/18 . . with paddles or arms
- 7/20 . . . with fixed axis
- 7/22 . . with propellers
- 7/24 . . with helices
- 7/26 . . with rotary discs
- 7/28 . . with cylinders
- 7/30 . . with stirrers having planetary motion
- 7/32 . . with openwork frames or cages
  
- 9/00** **Mixers with rotating receptacles (B01F 13/04 takes precedence)**
- 9/02 . rotating about a horizontal or inclined axis, e.g. drum mixers
- 9/04 . . without bars
- 9/06 . . with fixed bars
- 9/08 . . with rotating stirring devices
- 9/10 . rotating about a vertical axis
- 9/12 . . with paddles or arms
- 9/14 . . with propellers

9/16	. . with helices	
9/18	. . with rotary discs	
9/20	. . with cylinders	
9/22	. with stirrers having planetary motion	
11/00	<b>Mixers with shaking, oscillating, or vibrating mechanisms</b> (B01F 13/04 takes precedence)	
11/02	. Mixing by means of ultrasonic vibrations	
11/04	. with pendulum stirrers	
13/00	<b>Other mixers; Mixing plant, including combinations of dissimilar mixers</b>	
13/02	. Mixers with gas agitation, e.g. with air supply tubes	
13/04	. Mixers combined with safety devices	
13/06	. Mixers adapted for working at sub- or super-atmospheric pressure	
13/08	. Magnetic mixers	
13/10	. Mixing plant, including combinations of dissimilar mixers	
15/00	<b>Accessories for mixers</b>	
15/02	. Feed or discharge mechanisms	
15/04	. Forming a predetermined ratio of the substances to be mixed (controlling ratio of two or more flows of fluid or fluent material G05D 11/02)	
15/06	. Heating or cooling systems	
<hr/>		
17/00	<b>Use of substances as emulsifying, wetting, dispersing, or foam-producing agents</b> (flotation agents B03D 1/001; used for particular applications, <u>see</u> the relevant classes, e.g. use of substances as detergents C11D) [3,5]	
17/02	. Alkyl sulfonates or sulfuric acid ester salts derived from monohydric alcohols	
17/04	. Sulfonates or sulfuric acid ester salts derived from polyhydric alcohols or amino alcohols or derivatives thereof (sulfated or sulfonated fatty oils B01F 17/08)	
17/06	. Esters of higher fatty acids with hydroxyalkylated sulfonic acids or salts thereof	
17/08	. Sulfation or sulfonation products of fats, oils, waxes, or higher fatty acids or esters thereof with monovalent alcohols	
17/10	. Derivatives of low-molecular-weight sulfocarboxylic acids or sulfopolycarboxylic acids	
17/12	. Sulfonates of aromatic or alkylated aromatic compounds	
17/14	. Derivatives of phosphoric acid	
17/16	. Amines or polyamines	
17/18	. Quaternary ammonium compounds	
17/20	. Phosphonium and sulfonium compounds	
17/22	. Amides or hydrazides	
17/24	. . Amides of higher fatty acids with aminoalkylated sulfonic acids	
17/26	. Sulfonamides	
17/28	. Aminocarboxylic acids (protein hydrolysates B01F 17/30)	
17/30	. Proteins; Protein hydrolysates	
17/32	. Heterocyclic compounds	
17/34	. Higher-molecular-weight carboxylic acid esters (B01F 17/06 takes precedence)	
17/36	. . Esters of polycarboxylic acids	

- 17/38 . Alcohols, e.g. oxidation products of paraffins
- 17/40 . Phenols
- 17/42 . Ethers, e.g. polyglycol ethers of alcohols or phenols
- 17/44 . . Ether carboxylic acids
- 17/46 . . Ethers of aminoalcohols
- 17/48 . . Cellulose ethers
- 17/50 . Derivatives of lignin
- 17/52 . Natural or synthetic resins or their salts
- 17/54 . Silicon compounds
- 17/56 . Glucosides; Mucilage; Saponines

